

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03745370 \*\*Image available\*\*

FORMATION OF THIN FILM

PUB. NO.: 04-110470 [JP 4110470 A]

PUBLISHED: April 10, 1992 (19920410)

INVENTOR(s): SUZUKI NOBUMASA

NAKAYAMA JUN

SHINDO HISASHI

MIZUTANI HIDEMASA

APPLICANT(s): CANON INC [000100] (A Japanese Company or Corporation), JP  
(Japan)

APPL. NO.: 02-229676 [JP 90229676]

FILED: August 30, 1990 (19900830)

INTL CLASS: [5] C23C-016/48; C23C-016/50; H01L-021/316; H01L-029/784

JAPIO CLASS: 12.6 (METALS -- Surface Treatment); 42.2 (ELECTRONICS --  
Solid State Components)

JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA); R129 (ELECTRONIC MATERIALS -- Super High  
Density Integrated Circuits, LSI & GS

JOURNAL: Section: C, Section No. 970, Vol. 16, No. 358, Pg. 54, August  
04, 1992 (19920804)

**ABSTRACT**

PURPOSE: To obtain a high-quality insulated film which is low in interfacial level density at a low temperature and even by utilizing a forming method of a thin film due to both plasma controlled in a specified range and light in the forming method of the insulated film utilized for a semiconductor element.

CONSTITUTION: Gas 10a containing oxygen as a main component is introduced into a reaction vessel 2 from an introduction port 4a, plasmaized and excited by a plasma generating means 5. Gas 10b containing silicon is introduced into the vessel 2 from an introduction port 4b and allowed to react with the excited gas 10a. A reaction product is stuck on base bodies 3. At this time, the density of plasma brought into contact with the surfaces of the base bodies 3 is regulated to  $>=1\times10^{(sup -7)}/cm^{(sup 3)}$  and  $<1\times10^{(sup -9)}/cm^{(sup 3)}$ . The base bodies 3 are irradiated with light of an Xe lamp from the light source 6. The surfaces of the base bodies 3 are held at a prescribed temperature and the reaction is promoted. In the density of plasma, carbon contamination is caused as trouble in the case of exceeding the upper limit. In the case of less than the lower limit, incomplete reaction is caused and the film is made porous and the composition is deviated from the stoichiometric composition.

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.  
009045243 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1992-172614/199221  
XRAM Acc No: C92-079499  
XRPX Acc No: N92-129951

**Formation of thin film useful for transistors - by using plasma and light beam etc.**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
<u>JP 4110470</u>	A	19920410	JP 90229676	A	19900830	199221 B

Priority Applications (No Type Date): JP 90229676 A 19900830

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4110470	A	9		

**Abstract (Basic): JP 4110470 A**

Thin film is formed by using plasma and ray of light, in which the 1st gas mainly contg. O2 that does not deposit by itself even when it is excited by plasma, is plasma excited in a reaction vessel, then the 2nd gas contg. Si is introduced into the reaction vessel to interact with the 1st gas, to have the reaction prod. deposited on a matrix, then light is irradiated on the matrix, in which plasma that contacting to the matrix surface has a density of  $1 \times 10^{7} - 1 \times 10^{9}$  /cm<sup>3</sup>.

USE - Used for forming insulating film applied to thin film transistors(TFT's) and LSI's. Dwg.1/4

Title Terms: FORMATION; THIN; FILM; USEFUL; TRANSISTOR; PLASMA; LIGHT;

BEAM Derwent Class: L03; M13; U11

International Patent Class (Additional): C23C-016/48; H01L-021/31; H01L-029/78

File Segment: CPI; EPI

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平4-110470

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 23 C 16/48  
 16/50  
 H 01 L 21/316  
 29/784

識別記号  
 厅内整理番号  
 8722-4K  
 8722-4K  
 X 6940-4M

⑥公開 平成4年(1992)4月10日

9056-4M H 01 L 29/78 3 1 1 G  
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

## ⑦発明の名称 薄膜形成方法

⑧特 願 平2-229676  
 ⑨出 願 平2(1990)8月30日

⑩発明者 鈴木 伸昌 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑪発明者 中山 潤 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑫発明者 進藤 寿 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑬発明者 水谷 美正 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑭出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 ⑮代理人 弁理士 丸島 優一 外1名

## 明細書

## 〔産業上の利用分野〕

## 1. 発明の名称

薄膜形成方法

## 2. 特許請求の範囲

1. プラズマと光を用いる成膜方法において、  
 プラズマ励起しても単独では堆積しない要素を  
 三体とする第1のガスを基体の配された反応容器内に導入する工程と、

前記反応容器内に導入された前記第1のガスを  
 プラズマ励起する工程と、

けい素を含む第2のガスを前記反応容器内に  
 導入し、前記励起された第1のガスと反応を行  
 わせ反応により生成した反応生成物を基体上に  
 付着せしめ、前記反応生成物が付着する基体に  
 光を照射する工程とを有し、

前記反応容器内の基体表面と接触している  
 プラズマ密度が  $1 \times 10^{11} / \text{cm}^3$  以上  $1 \times 10^{12} / \text{cm}^3$  未満であることを特徴とする薄膜形成  
 方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、薄膜形成方法に関するものである。更に詳しくは、薄膜トランジスタ (TFT) や LSI 等の半導体素子に好適に用いることのできる絶縁膜等の薄膜形成方法、特にシリコン酸化膜によるゲート絶縁膜や、層間絶縁膜等の薄膜形成法に関するものである。

## 〔従来技術の説明〕

従来、TFTなどに用いられるゲート絶縁膜は、加熱された基板に減圧した反応ガスを供給し、反応を起こさせることによって成膜を行う減圧CVD (LPCVD) 法などで形成されている。また、InP, GaAsなどのMIS型二極管などに用いられるゲート絶縁膜は一般にシリコン基板を900度～1100度程度の温度に加熱し熱酸化することにより作られていた。しかし最近半導体の素子の多層化が進むにつれてより低温での成膜が要求されこの低温での成膜方法としてプラズマCVD (以下、P-CVDと称する) 法による成膜が成されている。P-CVD法によるSiO<sub>2</sub>の形成は例えば次のように行なわれる。

モノシリコンと酸素との混合ガスを、低圧下でコンデンサ型の平行平板電極間に導入し、この電極間に高周波電圧を印加してプラズマを発生させる。そしてガスを励起し、(ここでの励起とは、分解、イオン化等を含む。) 反応させて反応中間体を生成し、この中間体を300°C~500°Cに加熱した基体上に堆積することにより、SiO<sub>2</sub>膜が形成される。

一方層間絶縁膜は、常圧CVD法(以下AP-CVD法と称する)により例えば次のように形成されている。

反応容器内に配置されたシリコン基板を500度程度に過熱し、シリコンやジクロルシリコンと酸素との混合ガスを導入して、ほぼ1気圧の圧力に保つ。そして熱分解法によって基板上にSiO<sub>2</sub>膜が形成される。

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、P-CVD法による酸化けい素のゲート絶縁膜の形成では、緻密な膜を低温で形成することはできる。しかし、基体表面と接触し

ているプラズマのプラズマ密度が通常 $5 \times 10^1$ ~ $10^2$  / cm<sup>3</sup>以上と高い為に、基体や膜に高速イオンが多量に入射してしまい、基体を構成している原子同士の結合を切断してしまう。このために、界面準位密度が増大し、TFTの動作速度を十分に高めできない問題点がある。また、AP-CVD法で得られた層間絶縁膜は、素子の微細化を行っていく上で重要な平坦性が悪く、しかも450度以下の低温では反応が不十分で膜が多孔質になり易いという問題がある。近年、膜の平坦性の向上を目指してシリコン系のガスよりも基体表面でマイグレートしやすいテトラエトキシシリコン(TEOS: (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si)等の有機オキシシリコンを用いたAP-CVD法が行われ、平坦性の良好な膜が得られてはいるが、やはり400度以下の低温で形成された膜は膜質が悪いと言う問題がある。また、プラズマCVD法で有機オキシシリコンを用いた場合に300度程度の低温で実用的な膜質を持つ絶縁膜が得られているが、この方法では基体表面でのマイグレーション性

が悪いため、絶縁膜の平坦性が悪く、また誤差コントロールが生じやすいと言う改善すべき課題があった。

#### 【発明の目的】

本発明の目的は、薄膜トランジスタ(TFT)やc-SI等の半導体素子に好適に用いることのできる界面準位密度が低く、平坦で、且つ高品質な絶縁膜を形成する方法を提案することにある。

特にプラズマと光を用いる堆積膜形成法において、基体と接触しているプラズマ密度を低くすることによって、界面準位密度が低く平坦で、且つ高品位な酸化けい素絶縁膜を形成する方法を提案することを目的としている。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は、従来技術の持つ課題を解決すべく幾重研究を重ねた結果発明するに至ったものであり、本発明の薄膜形成方法は、プラズマと光を用いる成膜方法において、プラズマ励起しても単独では堆積しない酸素を主体とする第1のガスを基体の配された反応容器内に導入する工程と、前記

反応容器内に導入された前記第1のガスをプラズマ励起する工程と、けい素を含む第2のガスを前記反応容器内に導入し、前記励起された第1のガスと反応させ、反応により生成した反応生成物を基体上に付着せしめ、前記反応生成物が付着する基体に光を照射する工程とを有し、前記反応容器内の基体表面と接触しているプラズマ密度が $1 \times 10^1$ ~ $10^2$  / cm<sup>3</sup>以上 $1 \times 10^3$  / cm<sup>3</sup>未満であることを特徴とするものである。

#### 【作用】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明によれば、当導体素子に使用される絶縁膜の形成方法において制御されたプラズマと光による薄膜形成法を用いることにより低温下で、過密で、しかも界面準位密度の低い絶縁膜を形成することができる。

従来のプラズマを用いた成膜方法では基体界面付近のプラズマ密度が $5 \times 10^1$ ~ $10^2$  / cm<sup>3</sup>以上と高い。このようにプラズマ密度が高いと、基体の附近のイオンシース界が薄くなり、イオンの平

均自走行程よりもこのイオンシース厚が薄い状態となる。このため入射するイオンはイオンシース内のイオンと衝突する回数が減少し、入射するイオンは、数  $10 \text{ eV}$  というプラズマ電位にはほぼ対応した高いエネルギーを持ったまま基体に入射することとなる。この為に、半導体や基体上に堆積した膜中の原子同士の結合が切れるといった損傷が生じると考えられる。また電極附近のプラズマ密度が高過ぎると気相反応が進みすぎ膜表面でのマイグレート性が悪くなるため、平坦性が悪くなってしまう。さらに、有機系のガスを用いた場合には、高いエネルギーを持ったイオンの入射により基体表面上での C-H 結合の解離が起こり、炭素のコンタミを生じる原因となると考えられる。

一方、プラズマ密度が低過ぎると反応が不完全になり膜が多孔質になったり、膜の組成が化学量論組成からずれたりしてしまうことが分かった。

このように基板近傍でのプラズマ密度は、基体に入射するイオンの数とエネルギーを制御する上で、極めて重要なパラメータであるとの知見を得

た。

そこでプラズマと光による成膜法を用い、更に基体界面付近のプラズマ密度を好ましい値とすることによって、低温で膜質良く界面性の優れた絶縁膜を得ることができる。

#### 【実施例】

本発明は、プラズマ駆動された第 1 のガスと第 2 のガスを反応させ、生じた反応生成物が付着した基体表面に光を照射して成膜を行う薄膜形成方法において、成膜時の基体表面でのプラズマ密度を好ましい値とすることによって、基体に入射するイオンの数およびエネルギーを調節し、良好な絶縁膜を形成するものである。

本発明者らが現意検討を重ねたところ、基体表面と接触しているプラズマの密度を  $1 \times 10^7 / \text{cm}^3$  未満にすることにより、絶縁膜を形成する上で損傷や炭素コンタミが問題にならない程度に基体に入射するイオンの数とエネルギーを低減できることが明らかにできた。一方、逆にプラズマ密度が  $1 \times 10^7 / \text{cm}^3$  未満になると、不完全

7

な反応により膜が多孔質になるとともに、絶縁膜の組成が化学量論組成からずれてしまうことがわかった。よって、このプラズマ密度は  $1 \times 10^7 / \text{cm}^3$  以上  $1 \times 10^7 / \text{cm}^3$  未満とすることがが好ましく、 $5 \times 10^7 / \text{cm}^3$  以上  $2 \times 10^7 / \text{cm}^3$  未満とすることがより好ましい。

基板表面と接触しているプラズマ密度を上記の範囲に低下させるには、次のような方法を用いることが有効である。

#### (i) 高周波電極の面積を小さくする。

容量結合型放電の場合、面積の狭い方の電極の電流密度が上昇する為、プラズマは狭い方に偏る。したがって、高周波電極の面積を縮小することにより、陽極である基板支持体近傍のプラズマ密度は低下する。

#### (ii) 圧力を上昇させる

主放電領域から基体が離れている場合においては、基体近傍のプラズマ密度は主放電領域からのイオンの拡散により決定される。

従って、ガス圧力を上昇させることにより、

8

中性分子とイオンとの衝突を増加させることができ、イオンの拡散が抑えられるので基体近傍の電子密度は低下する。

#### (iii) RF パワーの低下させる。

電離度が低く、圧力が一定の場合、RF パワーを減少させると、プラズマ密度をほぼ比例して減少させることができる。主放電領域から基体が離れている場合も同様に、RF パワーを下げることにより、ほぼ比例してプラズマ密度を低下させることができる。

これらの条件を組み合わせることにより基体近傍のプラズマ密度を調整すると良い。

以下、本発明の薄膜形成方法を行うために好適に用いることができる成膜装置の一例を、第 1 図を用いて説明する。

第 1 図において、1 は電極であり、その面積を  $200 \text{ cm}^2$  とした。2 は反応容器であり、この反応容器は接地されており、反応容器の内面積を  $5000 \text{ cm}^3$  とした。基板近傍のプラズマ密度を減少させるためには、プラズマ源の電極面積を

反応容器の内面積の1/10以下とすることが望ましい。

第1図に示した成膜装置の例では、電極と反応容器との面積比を0.04とした。

3は基体であり、本例では5インチのシリコン基体を用いた。

4a, 4bはガス導入口であり、4aのガス導入口は反応容器2の上部で、電極1の近傍に設けてある。ガス導入口4aから酸素を主体とした第1のガス10aを導入し、ガス導入口4bから第2のガス10bを導入する。第2のガスとしてはSiを含むSiH<sub>4</sub>、Si<sub>x</sub>H<sub>y</sub>などのガスや、TEOSなどの有機オキシシランを用いるのが望ましい。

5は、反応容器2と電極1との間に電圧を印加し、プラズマを発生させるための手段である。本実施例では一方の電極を反応容器としている。

6は基体表面に光照射を行う光源である。本発明では、基体表面に緻密な膜を形成するため、また有機系の原料ガスと酸素を原料ガスとする酸化

シリコン膜の形成に於いて、炭素コンタミの原因となるエチル基を効率よく脱離するために、導入された原料ガスに吸収されにくく、基体に付した反応生成物に吸収されやすい光を照射している。光としては、紫外光、可視光又は赤外光から選ばれる光を基体表面に照射している。例えば、SiH<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>からSiO<sub>2</sub>膜を形成する場合には、200~400nmの紫外光、2.5~4.5μmの赤外光が有効である。またTEOSと酸素からSiO<sub>2</sub>膜を形成する場合には200~500nmの紫外可視光および2.5~4.5μmの赤外光が有効である。かかる光の光源としては、例えば、Hgランプ、Xeランプ、Xe-Hgランプ、Wランプ、ハロゲンランプ等のランプ、あるいはN<sub>2</sub>レーザ、Arレーザ、YAGレーザ、CO<sub>2</sub>レーザ、エキシマンレーザなどのレーザがあげられる。他に上記条件を満たす発光をもつ光源ならば使用することができる。

#### 【実験例1】

前述した第1図の成膜装置を用いて、形成した

1-1

酸化シリコン膜の界面単位密度、炭素コンタミや化学量論組成からの組成比のずれと基板近傍のプラズマ密度との関係を明らかにするために行なった実験結果を示す。

実験においては、第1のガス10aとして酸素ガスを用い、第2のガス10bとしてモノシランガスを用いた。第1のガス10aをガス導入口4aから反応容器2の内部に150sccmの割合で流し、この第1のガスをプラズマにより励起した。第2のガス10bはガス導入口4bから反応容器2の内部に5sccmの割合で導入した。このとき基体表面近傍のプラズマ密度をプローブ法により測定しプラズマ密度が8×10<sup>13</sup>cm<sup>-3</sup>となるようにガス圧を0.1Torrとし、プラズマ発生のために、13.56MHzの高周波電圧を容量結合型電極1と反応容器2との間に印加し100WのRFパワーを与えた。一方、光源6からは、0.6W/cm<sup>2</sup>のXeランプ光を基体1に照射し、この照射により基体表面温度を300℃に保った。

1-2

以上の条件下で5分間堆積を行い、約700Å厚のSiO<sub>2</sub>膜を形成した。形成した膜の評価を行ったところ界面単位密度は2.0×10<sup>13</sup>であり、組成比(Si/O)は0.5であるサンプルを得た。

同様に第1図で示された成膜装置を用い、同様の成膜方法でガス圧、RFパワーによりプラズマ密度を調整し、それぞれのプラズマ密度の条件の下で成膜を行った。それぞれの膜の評価を行った結果を第1表、および第2図、第3図に示した。

#### 【実験例2】

第1図で示された成膜装置のガス導入口4aの上流に液体の有機オキシシランを気化させる気化装置(不図示)を取り付けた成膜装置を用いてTEOSガスを原料として酸化けい素膜の形成を行った。

第1のガス10aとして酸素ガスを用い200sccm流し第2のガス10bとしてTEOSを気化したガスを30sccm流して実験を行った。実験の手順は実験1と同様に行いプラズマ

密度が  $8 \times 10^{-9}$  となるようにガス圧を 0.1 Torr とし RF パワーを 100 W に調整し 光源から  $0.6 \text{ W/cm}^2$  の Xe ランプからの光りを 基体に照射し 基体の温度を 300 ℃ とした。

以上の条件で 7 分間堆積を行い、約 600 Å 厚の SiO<sub>2</sub> 膜を形成した。形成した膜の評価を行ったところ 界面単位密度は  $2.0 \times 10^{19}$  であり、組成比 (Si/O) は 0.5 であるサンプルを得た。

また、第 1 図で示された成膜装置を用い 同様の成膜手順で ガス圧、RF パワーにより プラズマ密度を調整し、それぞれの プラズマ密度の条件の下で 成膜を行った。それぞれのサンプルの 界面単位密度と 炭素コンタミ量の評価を行い、その結果を 第 1 表および 第 4 図に示した。

(以降)

5

第 1 表

圧力 (Torr)	0. 008	0. 01	0. 01	0. 01	0. 05	0. 1	0. 1	0. 2	0. 25	0. 3	0. 5
RFパワー (W)	10	10	17	20	20	100	120	120	200	200	1000
プラズマ密度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	$7 \times 10^9$	$5 \times 10^9$	$1 \times 10^9$	$3 \times 10^9$	$5 \times 10^9$	$8 \times 10^9$	$2 \times 10^9$	$8 \times 10^9$	$1 \times 10^9$	$2 \times 10^9$	$1 \times 10^9$
界面単位速度 ( $\text{cm}^{-1}$ )	1. 5 $\times 10^{10}$	1. 6 $\times 10^{10}$	1. 8 $\times 10^{10}$	1. 8 $\times 10^{10}$	2. 0 $\times 10^{10}$	2. 0 $\times 10^{10}$	2. 3 $\times 10^{10}$	3. 2 $\times 10^{10}$	7. 0 $\times 10^{10}$	1. 0 $\times 10^{10}$	
細胞比 (SI/0)	0. 7	0. 59	0. 53	0. 52	0. 52	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1. 1	0. 9	0. 6	0. 5	0. 5	0. 6	0. 6	0. 9	0. 9	1. 7	4. 5

前記実験によって、プラズマ密度を  $1 \times 10^9$  cm<sup>-3</sup> 未満  $1 \times 10^9$  cm<sup>-3</sup> 以上とした場合には、界面準位密度が低く、化学量論組成に近い SiO<sub>2</sub> 膜を得ることができ、また有機オキシシランを原料ガスに用いた場合には、炭素含有量の低い良好な SiO<sub>2</sub> 膜を形成することができた。

## 【実施例】

酸素を主体とする第1のガス 10a として酸素を 300 sccm、第2のガス 10b としてモノシランを 10 sccm 流し、ガス圧は 0.1 Torr に保って実験例で示したのと同様の方法を用い成膜を行った。

尚、RFパワーは 100W とした。

このときのプラズマ密度は濃いプラズマ中（電極近傍に存在していた）で  $6 \times 10^9$  / cm<sup>3</sup>、基体 3 近傍で  $8 \times 10^8$  / cm<sup>3</sup> であった。

一方、光源 6 から  $0.3 \text{W/cm}^2$  の Xe ランプ光を基体 1 に照射した。なお、この照射により基体表面温度を 300 度に保った。

以上の条件下で 5 分間堆積を行ったところ、

1100 Å の SiO<sub>2</sub> 膜が形成された。以上のようにして形成された膜の評価を行なったところ、絶縁耐圧： 10 MV / cm、界面準位密度：  $2 \times 10^{11}$  / cm<sup>3</sup> の良好な特性が得られた。

## 【比較例】

従来の平行平板型 plasma CVD 法を用い、以下に示す条件で成膜を行った。

## 成膜条件

SiH<sub>4</sub> : 6 sccm

操作圧 : 0.5 Torr

RFパワー : 100W

## ① 電気的特性

絶縁耐圧 : 6 MV / cm

界面準位密度 :  $5 \times 10^{11}$  / cm<sup>3</sup>

本発明の薄膜に比較して比較例の薄膜は明らかに膜質は良くなかった。

## 【発明の効果】

上述したように、本発明によれば、基板近傍のプラズマ密度を調整することにより基板に入射するイオンの数とエネルギーを低減させることができ

き、また成膜時に基板に光を照射することによって、表面反応が促進されるので低温で界面準位密度が低く緻密な絶縁膜を形成でき、また有機オキシシラン原料を用いた場合においては、炭素含有量が少ない良好な絶縁膜形成を形成することができるようになった。

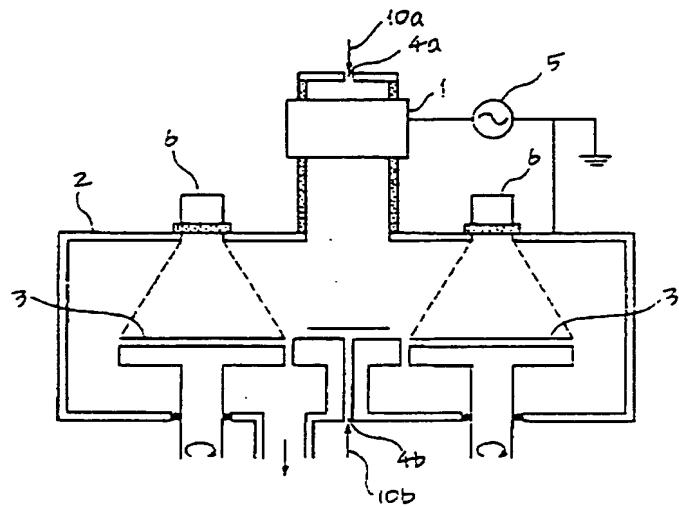
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例に係る装置を示す概念構成図、第2図はプラズマ密度と界面準位密度との関係を示した図、第3図はプラズマ密度と組成比との関係を示した図、第4図はプラズマ密度と炭素含有量を示した図である。

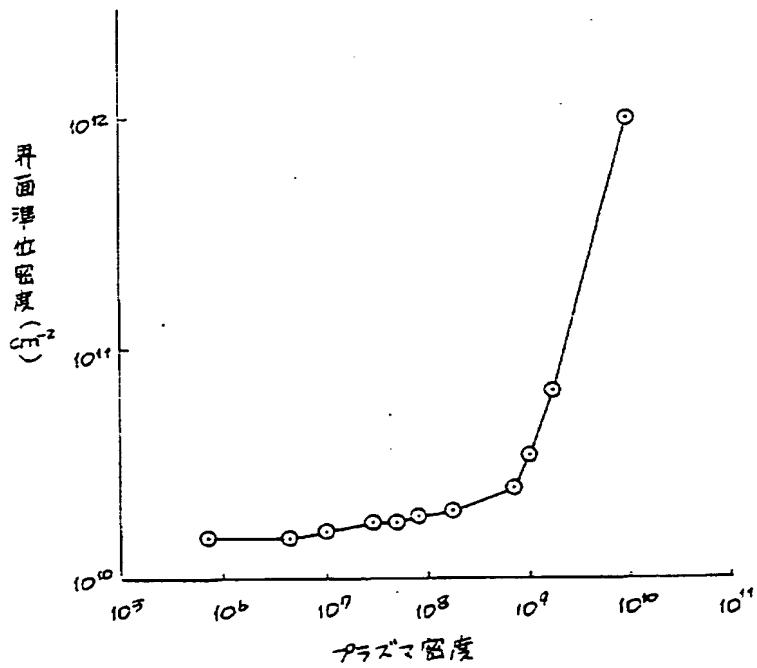
1…電極、2…反応容器、3…基板、4a、4b…ガス導入口、5…プラズマ発生手段、6…光源、10a…第1のガス、10b…第2のガス。



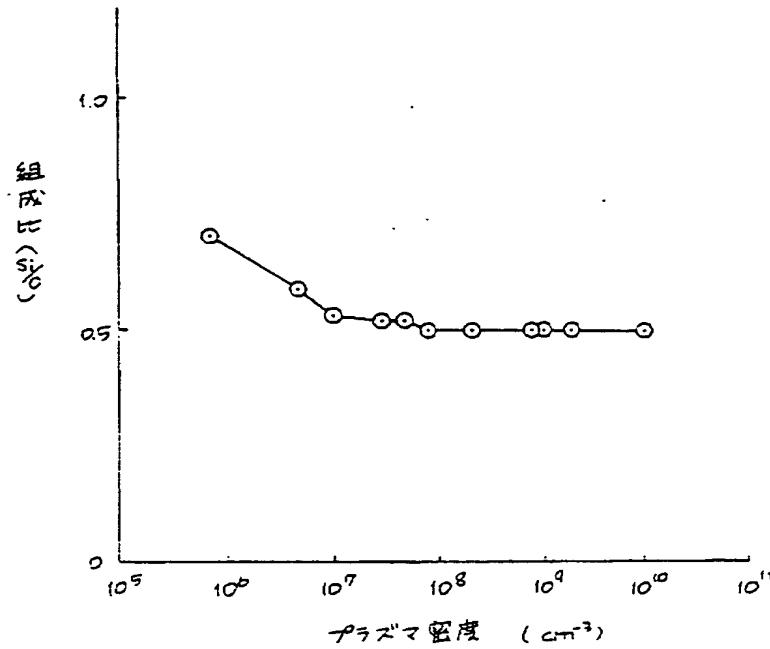
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

